

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168383

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 161/14

C 0 9 D 161/14

C 0 8 K 5/103

C 0 8 K 5/103

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-298476

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 11 月 11 日

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号

(31) 優先権主張番号 特願平8-265714

(72) 発明者 佐藤 孝二

(32) 優先日 平 8 (1996) 10 月 7 日

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 13 号 東洋イ

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】耐摩擦性、耐ブロッキング性、印刷適性、撥水性、拭き取り性に優れた被覆組成物を提供する。

【解決手段】ロジン類変性フェノール樹脂 (A) と、フッ素化された乾性油 (B) 及び (または) フッ素化され

た乾性油脂肪酸エステル (C) と、希釈剤 (D) とからなる被覆組成物。フッ素化された乾性油 (B) が一般式 (1) および (2) で表される化合物の混合物である上記被覆組成物。



(式中、 $R^1$  は乾性油のアルキル基またはペルフルオロアルキル基  $[\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_n]$ 、 $n$  は 0~15 の整数を示す。) であり、全ての  $R^1$  が同時にアルキル基になることはない。また  $R^2$  はカーボン数 2~10 の脂肪族

鎖残基、 $r$  は 2~6 の整数を示す。) フッ素化された乾性油脂肪酸エステル (C) が、一般式 (3) で表される化合物である請求項 1 記載の被覆組成物。

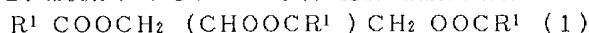


(式中、 $R^1$  は乾性油の脂肪酸のアルキル基、 $n$  は 0~

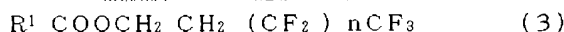
15 の整数を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロジン類変性フェノール樹脂(A)と、フッ素化された乾性油(B)及び(または)フッ素化された乾性油脂肪酸エステル(C)と、希釈剤(D)とからなる被覆組成物。



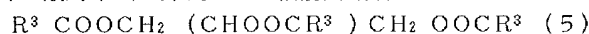
(式中、 $R^1$  は乾性油のアルキル基またはペルフルオロアルキル基 $[\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_n]$ 、 $n$ は0~15の整数を示す。)であり、全ての $R^1$  が同時にアルキル基になることはない。また $R^2$  はカーボン数2~10の脂肪酸



(式中、 $R^1$  は乾性油の脂肪酸のアルキル基、 $n$ は0~15の整数を示す。)

【請求項4】 ロジン類変性フェノール樹脂(A)及び(または)希釈剤(D)がフッ素化された成分を含む請求項1ないし3いずれか記載の被覆組成物。

【請求項5】 ロジン類変性フェノール樹脂(A)のフッ素化されたフェノール類成分が一般式(4)で表さ

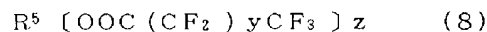


(式中、 $R^3$  は脂肪酸のアルキル基またはペルフルオロアルキル基であり、全ての $R^3$  が同時にアルキル基になることはない。また $R^2$  はカーボン数2~10の脂肪酸



(式中、 $R^4$  はフッ素化されていてもよい脂肪酸炭化水素残基または芳香族環残基、 $n$ は0~15の整数、 $x$ は1~4の整数を示す。)

【請求項8】 希釈剤(D)が一般式(8)で表される化合物である請求項4記載の被覆組成物。



(式中、 $R^5$  は脂肪酸炭化水素残基、 $y$ は0~15の整数、 $z$ は2~4の整数を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐摩擦性、耐ブロッキング性、印刷適性、撥水性、拭き取り性に優れた被覆組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、印刷の高速化に伴い、高速時のオフ輪印刷時の三角板での耐摩擦性、耐ブロッキング性、水幅が下限での印刷適性が、必ずしも満足すべきものではなかった。さらに、印刷物の光沢向上、印刷物の皮膜保護の為、オーバープリントニス(以下OPニスと表示する。)が使用されている。つまり、印刷インキ各色(黄、紅、藍、墨)を印刷後、無色透明なOPニスを

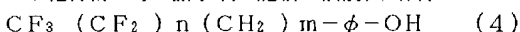
\* なる被覆組成物。

【請求項2】 フッ素化された乾性油(B)が一般式(1)および(2)で表される化合物の混合物である請求項1記載の被覆組成物。

※鎖残基、 $r$ は2~6の整数を示す。

【請求項3】 フッ素化された乾性油脂肪酸エステル(C)が、一般式(3)で表される化合物である請求項1記載の被覆組成物。

★れる化合物である請求項2記載の被覆組成物。



(式中、 $\phi$ はフェニレン基、 $n$ は0~15の整数、 $m$ は0~2の整数を示す。)

【請求項6】 希釈剤(D)が一般式(5)および(6)で表される化合物の混合物である請求項4記載の被覆組成物。

☆炭化水素残基、 $r$ は2~6の整数を示す。

【請求項7】 希釈剤(D)が一般式(7)で表される化合物である請求項4記載の被覆組成物。

◆印刷している。しかし、印刷物にコーヒー、ジュース等がこぼれたりすると、表面に汚れが付着し、印刷物にべた付きが出たり、ポスター等のように、風雨にさらされると、撥水性が不十分の為、印刷物の皮膜が侵されると、熱や、引っ掻き傷に対しても必ずしも十分ではない。これらの対策として、従来OPニスにポリエチレンワックスやシリコン系の添加剤を使用していたが、必ずしも十分ではなかった。

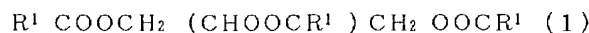
## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は特に、耐摩擦性、耐ブロッキング性、印刷適性、撥水性、拭き取り性に優れた被覆組成物を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、ロジン類変性フェノール樹脂(A)と、フッ素化された乾性油(B)及び(または)フッ素化された乾性油の脂肪酸エステル(C)と、希釈剤(D)とからなる被覆組成物に関する。

【0005】更に本発明は、フッ素化された乾性油(B)が一般式(1)および(2)で表される化合物の混合物である上記被覆組成物に関する。



(式中、 $R^1$  は乾性油のアルキル基またはペルフルオロアルキル基 $[\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_n]$ 、 $n$ は0~15の整数を示す。)であり、全ての $R^1$  が同時にアルキル基にな

\* ることはない。また $R^2$  はカーボン数2~10の脂肪酸鎖残基、 $r$ は2~6の整数を示す。)

【0006】更に本発明は、フッ素化された乾性油脂肪

3

4

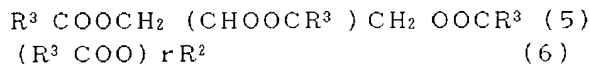
酸エステル(C)が、一般式(3)で表される化合物で\*



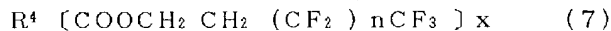
(式中、 $R^1$  は乾性油の脂肪酸のアルキル基、 $n$ は0~15の整数を示す。)

【0007】更に本発明は、ロジン類変性フェノール樹脂(A)及び(または)希釈剤(D)がフッ素化された成分を含む上記被覆性組成物に関する。

【0008】更に本発明は、ロジン類変性フェノール類樹脂(A)のフッ素化されたフェノール類成分が一般式(4)で表される化合物である上記被覆組成物に関する

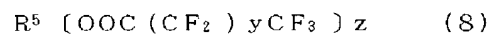


(式中、 $R^3$  は脂肪酸のアルキル基またはペルフルオロアルキル基であり、全ての $R^3$  が同時にアルキル基になることはない。また $R^2$  はカーボン数2~10の脂肪族炭化水素残基、 $r$  は2~6の整数を示す。)



(式中、 $R^4$  はフッ素化されていてもよい脂肪族炭化水素残基または芳香族環残基、 $n$ は0~15の整数、 $x$ は1~4の整数を示す。)

【0011】更に本発明は、希釈剤(D)が一般式(8)で表される化合物である上記被覆組成物に関する。



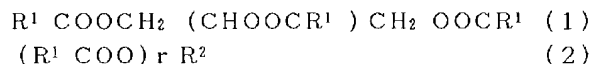
(式中、 $R^5$  は脂肪族炭化水素残基、 $y$ は0~15の整数、 $z$  は2~4の整数を示す。)

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の被覆組成物の具体例を記載すると、

1. フッ素化乾性油及び(または)フッ素化乾性油脂肪酸エステル、フッ素化されてない(非フッ素化)ロジン類変性フェノール類樹脂、フッ素化されてない(非フッ素化)希釈剤からなる被覆組成物。

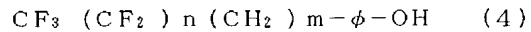
【0013】2. フッ素化乾性油及び(または)フッ素化乾性油脂肪酸エステル、フッ素化ロジン類変性フェノール樹脂、非フッ素化希釈剤からなる被覆組成物。 ☆



(式中、 $R^1$  は乾性油のアルキル基またはペルフルオロアルキル基〔 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_n$ 、 $n$ は0~15の整数を示す。〕であり、全ての $R^1$  が同時にアルキル基になることはない。また $R^2$  はカーボン数2~10の脂肪族炭化水素残基、 $r$  は2~6の整数を示す。)

【0018】エステル交換反応は、乾性油とポリオール種、例えばエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの分子内に少なくとも2個以上の水酸基を有する多価アルコールとを、ナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、ヒリジン、アルミニウムアルコキシド、チタン酸エステル等を触媒として使用し、70~240℃の温度範囲で行わ

※る。



(式中、 $\phi$ はフェニレン基、 $n$ は0~15の整数、 $m$ は0~2の整数を示す。)

【0009】更に本発明は、希釈剤(D)が一般式(5)および(6)で表される化合物の混合物である請求項4記載の被覆組成物に関する。

★【0010】更に本発明は、希釈剤(D)が一般式(7)で表される化合物である上記被覆組成物に関する。

☆【0014】3. フッ素化乾性油及び(または)フッ素化乾性油脂肪酸エステル、非フッ素化ロジン類変性フェノール類樹脂、フッ素化希釈剤からなる被覆組成物。

【0015】4. フッ素化乾性油及び(または)フッ素化乾性油脂肪酸エステル、フッ素化ロジン類変性フェノール類樹脂、フッ素化希釈剤からなる被覆組成物。フッ素化成分は非フッ素化成分の混合物として使用できる。例えば、フッ素化乾性油と非フッ素化乾性油の混合物を使用することができる。

【0016】本発明についてさらに詳しく説明すると、一般式(1)、(2)で表されるフッ素化された乾性油、フッ素化された乾性油脂肪酸エステルは、例えば、乾性油(沃素価130以上のもの)とポリオール〔 $R^1 (\text{OH})_r$ 〕のエステル交換後、ペルフルオロアルキルカルボン酸との反応によって得ることができる。ここで乾性油とは、あまに油、桐油、大豆油などのヨウ素価が130以上の乾性油を指す。

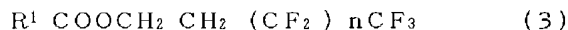
【0017】

◆れる。さらにその後、同温度範囲でペルフルオロアルキルカルボン酸とのエステル化反応を行い、フッ素化された乾性油、フッ素化された乾性油脂肪酸エステルを得ることができる。必要に応じて硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸性触媒を使用することもできる。

【0019】ペルフルオロアルキルカルボン酸〔 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_n \text{ COOH}$ 、 $n$ は0~15の整数を示す。〕としては、ペルフルオロメチルカルボン酸、ペルフルオロエチルカルボン酸、ペルフルオロプロピルカルボン酸、ペルフルオロブチルカルボン酸、ペルフルオロペンチルカルボン酸、ペルフルオロヘキシルカルボン酸、ペルフルオロオクチルカルボン酸、ペルフルオロノニルカ

ルボン酸、ペルフルオロデシルカルボン酸、ペルフルオロドデシルカルボン酸、ペルフルオロヘキサデシルカルボン酸等が挙げられる。

【0020】多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、エトキシ化トリメチロールプロパン、プロボキシ化トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、\*



(式中、 $R^1$  は乾性油の脂肪酸のアルキル基、 $n$ は0～15の整数を示す。)

この化合物は、乾性油(沃素価130以上)を加水分解してあまに油、桐油、大豆油等の脂肪酸成分とし、これら脂肪酸成分と2-ペルフルオロアルキルエタノール [ $\text{HOCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_n \text{CF}_3$ 、 $n$ は1～15の整数を示す。]とを、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の触媒下(または無触媒下)で、50～220℃の温度範囲でエステル化反応することによって得られる。

【0022】2-ペルフルオロアルキルエタノールとしては2-ペルフルオロメチルエタノール、2-ペルフルオロエチルエタノール、2-ペルフルオロプロピルエタノール、2-ペルフルオロブチルエタノール、2-ペルフルオロペンチルエタノール、2-ペルフルオロオクチルエタノール、2-ペルフルオロデシルエタノール、2-ペルフルオロドデシルエタノール、2-ペルフルオロヘキサデシルエタノール等を挙げることができる。

【0023】次に、非フッ素化の一般的ロジン類変性フェノール樹脂とは、ロジン類またはその誘導体、フェノールホルムアルデヒド付加縮合体(いわゆるレゾール)、さらには必要に応じて多価アルコールとの反応によって得られたものである。ここで、ロジン類またはその誘導体とは、ロジン類またはそのカルボキシル基含有誘導体を表す。ロジン類としてはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、不均化ロジン、水添加ロジンまたはこれらの重合物が挙げられ、そのカルボキシル基含有誘導体としては、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸を付加したロジン誘導体等が挙げられる。

【0024】フェノールホルムアルデヒド付加縮合体に用いられるフェノール類としては、石炭酸、炭素数が1～20の直鎖、分岐または環状アルキル基で置換されたアルキル置換フェノール、例えば、p-クレゾール、m-クレゾール、p-アロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-アミルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-ノニルフェノール、p-デシルフェノール、p-ドデシルフェノール等のアルキル置換フェノール類、フェニルフェノール、クミルフェノール等の芳香族基置換フェノール類、カテコール、レゾルシン、ハイド※50

\* 1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの脂肪族型の多価アルコールを例示することができる。

【0021】本発明のフッ素化された乾性油脂脂肪酸エステルは、一般式(3)で表される化合物がある。

10 ※ロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等の多価フェノール類を挙げることができる。

【0025】上記フェノール類を用いて相当するフェノールホルムアルデヒド付加縮合体を製造する方法としては、前記フェノール類とアルデヒド類とを水系あるいは有機溶媒中でアルカリ触媒の存在下で加熱反応する方法、すなわちレゾール型フェノール樹脂の製造方法、あるいは前記フェノール類とアルデヒド類とを水系あるいは有機溶媒中で酸性触媒の存在下で加熱反応して先ずノボラック型フェノール樹脂を製造した後、アルデヒド類およびアルカリ触媒の存在下で加熱反応せしめレゾール化したフェノール樹脂を得る方法を示すことができる。

【0026】使用されるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、グリオキサールまたはフルフラールなどが、アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどが、酸触媒としては酢酸、塩酸、磷酸、次亜磷酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメチル硫酸、トリフルオロメチル酢酸などを挙げることができる。ここで得られるフェノール樹脂の重合度として好ましいものは、フェノール核数が少なくとも2ユニット以上、より好ましくは3ユニット以上のものが溶解性の観点から好ましい。

【0027】多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、エトキシ化トリメチロールプロパン、プロボキシ化トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの脂肪族型の多価アルコールを例示することができる。

【0028】本発明における非フッ素化ロジン類変性フェノール樹脂は、ロジン類、レゾール、さらには必要に応じて多価アルコールとを任意の順序で、高温下好ましくは150℃～300℃の温度範囲で、加熱反応せしめることによって得られる。該反応には必要に応じて、酸性触媒を使用することができ、そのような酸性触媒として

は、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸、塩酸等の鉱酸が挙げられる。また着色を防止するために、還元剤である次亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート等を併用することもできる。また酸性触媒以外の触媒として、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、重炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蟻酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム等のマグネシウム塩類等をもちいることもできる。またさらに、縮合反応の促進を図る為、減圧にする

ことも可能である。  
【0029】また、残存する酸触媒等による水素イオンを中和することによって金属の錆を防ぐこともできる。中和剤としては、リチウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、チタン、ジルコニウム、アンチモン、セレン等の金属の水酸化物、酸化物またはカルボン酸塩類の塩類の利用が可能である。

【0030】次に、非フッ素化の一般的希釈剤とは、パラフィン系、オレフィン系、ナフテン系の印刷インキ用溶剤を表し、日本石油化学(株)製の0~8号ソルベント、4~8号AF(アロマフリー)ソルベント等が挙げられる。

【0031】次に、本発明で使用するのことができるフッ素化ロジン類変性フェノール樹脂について説明する。フッ素化ロジン類変性フェノール樹脂とは、前記した非フッ素化の一般的ロジン類変性フェノール樹脂と同様の反応操作で得られるが、レゾールとして一般式(4)で表されるフッ素化フェノール類から得られるフッ素化フェノールホルムアルデヒド付加縮合体(いわゆるフッ素化レゾール)を反応に用いることができる。ロジン類またはその誘導体、さらに多価アルコールには、前記したものと同様のものを用いることができる。

【0032】フッ素化アルキルフェノールとは、アルキルフェノール中のアルキル鎖にフッ素原子を導入したものであり、例えば、次に示すフッ素化アルキルフェノールを挙げることができる。具体的にはベルフルオロメチルフェノール、ベルフルオロエチルフェノール、ベルフルオロプロピルフェノール、ベルフルオロブチルフェノール、ベルフルオロペンチルフェノール、ベルフルオロヘキシルフェノール、ベルフルオロオクチルフェノール、ベルフルオロニルフェノール、ベルフルオロデシルフェノール、ベルフルオロドデシルフェノール、ベルフルオロヘキサデシルフェノール等のベルフルオロアルキルフェノールが挙げられる。さらにベルフルオロメチルメチルフェノール、ベルフルオロエチルメチルフェノール、ベルフルオロプロピルメチルフェノール、ベルフルオロブチルメチルフェノール、ベルフルオロペンチルメチルフェノール、ベルフルオロヘキシルメチルフェノール、ベルフルオロオクチルメチルフェノール、ベルフ

ルオロニルメチルフェノール、ベルフルオロデシルメチルフェノール、ベルフルオロドデシルメチルフェノール、ベルフルオロヘキサデシルメチルフェノール等のベルフルオロアルキルメチルフェノール等が挙げられる。さらに2-ベルフルオロメチルエチルフェノール、2-ベルフルオロエチルエチルフェノール、2-ベルフルオロプロピルエチルフェノール、2-ベルフルオロブチルエチルフェノール、2-ベルフルオロペンチルエチルフェノール、2-ベルフルオロヘキシルエチルフェノール、2-ベルフルオロヘプチルエチルフェノール、2-ベルフルオロオクチルエチルフェノール、2-ベルフルオロニルエチルフェノール、2-ベルフルオロウンデシルエチルフェノール、2-ベルフルオロドデシルエチルフェノール、2-ベルフルオロトリデシルエチルフェノール、2-ベルフルオロテトラデシルエチルフェノール、2-ベルフルオロペンタデシルエチルフェノール、2-ベルフルオロヘキサデシルエチルフェノール等を挙げることができる。

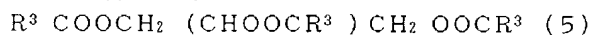
【0033】これらベルフルオロアルキルフェノール、ベルフルオロアルキルメチルフェノール、および2-ベルフルオロアルキルエチルフェノール類は、石炭酸と各ハロゲン化ベルフルオロアルカン類(ベルフルオロアルカン、ハロゲン化ベルフルオロアルキルメタン、1-ハロゲン2-ベルフルオロアルキルエタン)を無水塩化アルミニウムを触媒にしてフリーデルクラフツ反応で合成される。さらに2-ベルフルオロアルキルエチルフェノールの製法として2-ベルフルオロアルキルエタノールを、トリフルオロメタンスルホン酸無水物またはトリフルオロメタンスルホン酸ニルクロリドと反応させて、トリフルオロメタンスルホン酸エステルとし、該エステルをアルコキシハロベンゼンとMgでグリニヤール反応を利用して、2-フルオロアルキルエチルアルコキシベンゼンとしそれを公知の方法により、アルコキシ基をヒドロキシ基に変え合成することができる。

【0034】本発明において、フッ素化アルキルフェノールホルムアルデヒド付加縮合体に用いられるフェノール成分としては、1重量%以上の前記フッ素化アルキルフェノールの他に、0~99重量%の石炭酸、炭素数が1~20の直鎖、分岐または環状アルキル基で置換されたアルキル置換フェノール、例えば、p-クレゾール、m-クレゾール、p-プロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-アミルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-ニルフェノール、p-デシルフェノール、p-ドデシルフェノール等のアルキル置換フェノール類、フェニルフェノール、クミルフェノール等の芳香族基置換フェノール類、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF等の多価フェノール類を併用してもよい。これらフッ素化アルキルフェノールホルムアルデヒ

ド付加縮合体は、前記したレゾールの合成方法と同様の操作で得ることができる。

【0035】本発明のフッ素化ロジン類変性フェノール樹脂の一般的な合成方法を以下に示す。尚、%とは重量%を示す。

(フッ素化レゾールの一般的な合成法) 反応釜に上記フッ素化アルキルフェノール類とアルデヒド類を、フッ素化アルキルフェノール類1モルに対しアルデヒド類0.2~4モルの割合で仕込み、更にトルエンあるいはキシレン等の溶剤をフッ素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂(フッ素化レゾール)の固形分が40~70%となるよう添加し、50℃にて溶解させる。ついで、触媒としての水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、あるいは酸化マグネシウムなどの不溶性塩基性塩を水と混合し、スラリー状として添加する。また、アンモニア水やアミン類も触媒として利用でき、塩基性塩およびアミン類のいずれもフェノール1モルに対し0.05~0.1モルの範囲で合成できる。0.05モル以下では反応が遅く未反応物が多くなり、0.1モル以上では得られる印刷インキ用樹脂の溶解性が劣化する。また、水の量は全量に対し3~10%が好ましい。\*



(式中、 $R^3$  は脂肪油のアルキル基またはペルフルオロアルキル基であり、全ての $R^3$  が同時にアルキル基になることはない。また $R^2$  はカーボン数2~10の脂肪族炭化水素残基、 $r$  は2~6の整数を示す。)

【0039】一般式(5)および(6)で表される化合物は、脂肪油とポリオール[ $R^1$  (OH) $r$ ]とのエステル交換後、ペルフルオロアルキルカルボン酸との反応によって得られる。ここで脂肪油とは、沃素価130以



(式中、 $R^4$  はフッ素化されていてもよい脂肪族炭化水素残基または芳香族環残基、 $n$  は0~15の整数、 $x$  は1~4の整数を示す。)

【0041】一般式(7)で表される化合物は、脂肪族一価カルボン酸(但し、沃素価130以上の不飽和一価カルボン酸は除く)、ペルフルオロアルキルカルボン酸[ $\text{CF}_3$  ( $\text{CF}_2$ ) $n$ COOH]、脂肪族多価カルボン酸、芳香族一価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸と2~4ペルフルオロアルキルエタノールとを硫酸、パラートルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の触媒下(または無触媒下)で、100~220℃の温度でエステル化反応して得られる。脂肪族一価カルボン酸として酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、オクチル酸、ドデシル酸、パルミチン酸、ステアリン酸等のカーボン数1~18カルボン酸が挙げられる。また脂肪族多価カルボン酸として、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライ酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、セバシン酸等が挙げられ

\*水の量が3%以下であると出来上ったフッ素化レゾールの着色が大きくなり、10%以上では縮合の進行が遅くなり、必要な分子量のフッ素化レゾールが得られない。触媒添加後、65~110℃の反応温度で5~10時間反応を続けた後、冷却し、その後塩酸、蟻酸、酢酸もしくは硫酸等で中和水洗を行なう。

【0036】(ロジン類変性フェノール樹脂の一般的な合成法) 反応釜にロジン類を40~70重量%を仕込み、不活性ガス、例えば窒素ガス、あるいは炭酸ガスを吹き込みながら加熱溶解し、150~260℃に昇温した後、上記フッ素化レゾール30~50重量%(固形分%として)を、一括または2~5時間かけ滴下しながら仕込み、その後ポリオール成分を2~10重量%仕込み、さらに必要に応じ酸触媒を0~1重量%仕込み、酸価が25以下になったら汲み出す。本発明の仕込み順は一例であり必要に応じ入替えをしても良い。

【0037】本発明で使用できるフッ素化された希釈剤(D)のうち一般式(5)と一般式(6)で表される化合物について説明する。

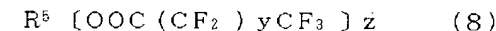
【0038】

\*上の、乾性油を除く天然脂肪油であり、例えばヤシ油、綿実油、オリーブ油、サフラワー油、胡麻油、菜種油、大豆油、魚油、牛脂等が挙げられる。これらの合成法は、前記した乾性油、ポリオールおよびペルフルオロアルキルカルボン酸との反応方法に準ずる。

【0040】次に、本発明の希釈剤(D)のうち一般式(7)で表される化合物について説明する。

★る。また芳香族一価及び多価カルボン酸として安息香酸、ターシャリブチル安息香酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリ酸等が挙げられる。さらに脂環式カルボン酸として、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘット酸、テルペン無水マレイン酸付加物等が挙げられる。上記のうち脂肪族カルボン酸が好ましい。

【0042】次に、本発明の希釈剤(D)のうち一般式(8)で表される化合物について説明する。



(式中、 $R^5$  は脂肪族炭化水素残基、 $y$  は0~15の整数、 $z$  は2~4の整数を示す。)

【0043】一般式(8)の化合物は、ペルフルオロアルキルカルボン酸と、一価または多価アルコールとのエステル反応により製造することができる。これらはペルフルオロアルキルカルボン酸と一価または多価アルコールとを、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の触媒下(または無触媒下)で50~220℃の温度でエステル化反応

される。

【0044】ペルフルオロアルキルカルボン酸 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}]$ 、 $n$ は0~15の整数を示す。]としては、ペルフルオロメチルカルボン酸、ペルフルオロエチルカルボン酸、ペルフルオロプロピルカルボン酸、ペルフルオロブチルカルボン酸、ペルフルオロペンチルカルボン酸、ペルフルオロヘキシルカルボン酸、ペルフルオロオクチルカルボン酸、ペルフルオロニルカルボン酸、ペルフルオロデシルカルボン酸、ペルフルオロドデシルカルボン酸、ペルフルオロヘキサデシルカルボン酸等が挙げられる。

【0045】また一価又は多価アルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカ\*

顔料

ロジン類変性フェノール樹脂

アルキッド樹脂

乾性油

印刷インキ用溶剤

乾燥促進剤

その他の添加剤

からなる組成物で構成される印刷インキの例を挙げることができる。

【0048】顔料としては公知の一般的なもの、例えばベンジジンエロー、レーキレッドC、カーミン6B、フタロシアニンブルー、カーボンブラック、必要に応じて無機顔料や流動性調整剤としての体質顔料が使用される。

【0049】実質的に印刷インキを製造するに当たっては、本発明に係るロジン類変性フェノール樹脂を、溶剤(および/または乾性油)に溶解したワニスを用いることが通例である。印刷インキ用ワニスとするには、該樹脂100部を溶剤(および/または乾性油)50~150部に溶解する。また該ワニスに、オクチル酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、オクチル酸ジルコニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニ\*

ロジン類変性フェノール樹脂

乾性油

溶剤

乾燥促進剤

乾燥抑制剤

からなる組成物で構成されるOPニスを挙げることができる。

【0052】

【実施例】次に具体例により本発明を説明する。例中「部」とは重量部を示す。

A. フッ素化乾性油の合成例

反応釜にあまに油880部、グリセリン62部、ナトリ\*

\* ノール、セチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールが挙げられる。

【0046】本発明の被覆組成物には、従来から用いられているロジン変性フェノール樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂等との併用、あるいは一部の石油樹脂変性、アクリル変性、ウレタン変性、脂肪酸、脂肪油、多塩基酸、ポリオールまたはこれらの反応生成物等による変性も可能である。

【0047】本発明の被覆組成物が使用される形態として、例えば、

10~25 (重量%)

20~35

0~5

0~25

10~40

0~3

0~10

※ウムジプロボキサイドモノアセチルアセトナート等のゲル化剤を作用させゲルワニスとして用いることも可能である。

【0050】該印刷インキには、必要に応じて耐摩擦向上剤、インキドライヤー、乾燥抑制剤等のコンパウンドなどの各種添加剤を添加し、適切な粘度となるよう調整することにより、枚葉オフセットインキ、オフ輪インキ等のオフセットインキとなり、このオフセットインキは湿し水を使用する通常の印刷インキとしても、また湿し水を使用しない水無し平版印刷用の印刷インキとしても使用することができる。また、新聞インキ、孔版インキあるいは凸版インキとしても使用できる。

【0051】次に、本発明の被覆組成物が使用される形態として、

20~50 (重量%)

0~30

10~60

1~5

1~5

★ウムメトキシド0.5部を仕込み窒素ガス気流下に200℃で4時間反応させる。その後ペルフルオロデシルカルボン酸846部を仕込み220℃で5時間反応させ、酸価が5以下になり反応を終了した。以下同様に反応させた。

【0053】

【表1】

13

14

フッ素化乾性油	実施例				
	FO 1	FO 2	FO 3	FO 4	FO 5
大豆油 あまに油 桐油	880	880	880	880	880
グリセリン	62	62	47	31	31
ナトリウムメトキシド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ペルフルオロエチルカルボン酸 ペルフルオロヘキシルカルボン酸 ペルフルオロデシルカルボン酸 ペルフルオロドデシルカルボン酸 ペルフルオロヘキサデシルカルボン酸	328	728	846	664	864
酸価	4.8	4.9	5.0	4.9	4.8

【0054】(乾性脂肪酸エステル合成例) 反応釜 \* 通り行った。  
 にあまに脂肪酸280部、ペルフルオロヘキシルエタ  
 ノール564部を仕込み窒素気流下に200℃で8時間  
 反応させ酸価が5以下で反応を終えた。以下同様に別表\*

【0055】

【表2】

フッ素化乾性油	実施例				
	FO 6	FO 7	FO 8	FO 9	FO 10
大豆脂肪酸 あまに脂肪酸 桐脂肪酸	280	280	280	280	280
パラトルエンスルホン酸	0.1				
2-ペルフルオロエチルエタノール 2-ペルフルオロヘキシルエタノール 2-ペルフルオロデシルエタノール 2-ペルフルオロドデシルエタノール 2-ペルフルオロヘキサデシルエタノール	164	364	564	664	864
酸価	5.0	4.9	4.8	4.8	5.0

【0056】B. フッ素化ロジン類変性フェノール樹脂 30※で水酸カルシウム4部を水10部に分散させて、その分  
 の合成例 散液を添加し90℃に昇温し、同温度で6時間反応させ  
 製造例1 (レゾール型フェノール樹脂の合成) る。その後、冷却し、塩酸で中和、水洗する。このレゾ  
 攪拌機、還流冷却器、温度計付4つ口フラスコに4- ール型フェノール樹脂溶液を比較例、実施例レゾールと  
 (2-ペルフルオロヘキシルエチル) フェノール310 する。以下同様に表3の通りに反応させる。  
 部、p-ホルムアルデヒド60部、キシレン100部を  
 仕込み、N<sub>2</sub> ガスを吹き込みながら加熱攪拌し、65℃※ 【0057】  
 【表3】



15

16

	レゾールの合成	比較例レゾール			実施例レゾール				
	素材名	P 1	P 2	P 3	FP 1	FP 2	FP 3	FP 4	FP 5
レゾールの合成	クレゾール	108						90	
	ｵｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ		150				112		
	p-ｵｸﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ			206					
	2-ﾍﾞﾙﾌﾙｵﾛﾎﾞｷｼﾙｵｷﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ				190				
	1-ﾍﾞﾙﾌﾙｵﾛﾎﾞｷｼﾙｵｷﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ					310			
	ﾍﾞﾙﾌﾙｵﾛｷﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ								512
	2-ﾍﾞﾙﾌﾙｵﾛﾃﾞｨﾙｵｷﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ						107		
	ﾍﾞﾙﾌﾙｵﾛﾎﾞｷｼﾃﾞｨﾙｵｷﾞﾙﾌｴﾉｰﾙ							101	
	p-ホルムアルデヒド	60	65	75	60	65	70	75	75
	キシレン	100	100	100	100	100	100	100	100
	水酸化カルシウム	4	4	4	4	4	4	4	4
	水	10	10	10	10	10	10	10	10
条件	合成温度 (°C)	75	85	90	95	90	85	75	90
	合成時間 (H)	6	5	5	3	4	5	6	4

【0058】製造例2（フッ素化ロジン類変性フェノール樹脂の合成）

攪拌機、還流冷却器、温度計付4つ口フラスコに表2のロジンを入れ、加熱溶解し、その後昇温し、200℃でフェノール液（a～g）を滴下しながら仕込む、1～3時間反応させる。その後昇温し、250℃でポリオールを仕込み同温度で酸価の低下が止まる所まで反応さ\*

\*せる。さらに少量の水に溶解したp-トルエンスルホン酸を分散させた液を滴下しながら仕込み酸価の低下が止まるまで反応させる。さらに必要に応じてポリオールを仕込み反応させる場合もある。その後、くみ出す。以下表4の通り反応させる。

【0059】

【表4】

	ロジンフェノール樹脂の合成	比較例樹脂			実施例樹脂				
	素材名	R 1	R 2	R 3	FR 1	FR 2	FR 3	FR 4	FR 5
樹脂の合成	ロジン	70	65	60	60	60	60	60	60
	レゾール P 1	30							
	レゾール P 2		35						
	レゾール P 3			40					20
	レゾール FP 1				40				
	レゾール FP 2					40			
	レゾール FP 3						40		
	レゾール FP 4							40	
	レゾール FP 5								20
	ベンタエリスリトール	3	3	3	3	3	3	3	6
	p-トルエンスルホン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	酸価	25.0	24.5	24.7	23.0	23.6	25.0	24.0	25.0
	重量平均分子量 (Mw-万)	7.5	6.8	7.0	7.3	7.8	8.1	8.3	7.5

表中レゾール量は固形分量である。

【0060】C. フッ素化溶剤の合成例

（a）脂肪油とペルフルオロアルキルカルボン酸とのエステル交換反応の合成例

反応釜にヤシ油638部、グリセリン47部、ナトリウム※50

※ムメトキシド0.5部を仕込み200℃4時間反応させた。その後ペルフルオロヘキサカルボン酸546部を仕込み200℃で5時間酸価が5以下まで反応させた。以下表5の通り反応させた。

【0061】

【表5】

フッ素化希釈剤	実施例				
	FS 1	FS 2	FS 3	FS 4	FS 5
ヤシ油 牛脂 綿実油	638	638	880	880	880
グリセリン	62	47	31	31	31
ナトリウムメトキシド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ペルフルオロエチルカルボン酸 ペルフルオロヘキシルカルボン酸 ペルフルオロデシルカルボン酸 ペルフルオロドデシルカルボン酸 ペルフルオロヘキサデシルカルボン酸	328	546	564	664	864
酸価	4.9	5.0	4.8	4.9	4.8

【0062】(b) カルボン酸と2-ペルフルオロアル  
キルエタノールとの合成例

反応釜にカブロン酸116部、2-ペルフルオロヘキサ  
デシルエタノール912部を仕込み200℃で5時間、\*

\*酸価を5以下まで反応させた。以下表6の通り反応させ  
た。

【0063】

【表6】

フッ素化希釈剤	実施例							
	FS 6	FS 7	FS 8	FS 9	FS10	FS11	FS12	FS13
PFデシルカルボン酸 カブロン酸 パルミチン酸 オレイン酸 コハク酸 セバシン酸 ターシャリブチル安息香酸 テトラヒドロ無水フタル酸	514	118	256	280	118	202	178	152
2-PFエチルエタノール 2-PFヘキシルエタノール 2-PFデシルエタノール 2-PFドデシルエタノール 2-PFヘキサデシルエタノール	164	912	760	564	728	728	328	328
パラトルエンスルホン酸	0.1							

(注) PF: ペルフルオロの略

【0064】(c) アルコール類とペルフルオロアルキ  
ルカルボン酸との合成例

反応釜にオクタノール130部、ペルフルオロヘキサデ  
シルカルボン酸864部を仕込み200℃で5時間、酸※

※価を5以下まで反応させた。以下表7の通り反応させ  
た。

【0065】

【表7】

フッ素化希釈剤	実施例					
	FS14	FS15	FS16	FS17	FS18	FS19
オクタノール トリデカノール エチレングリコール グリセリン トリメチロールプロパン ペンタエリスリトール	130	200	62	92	134	136
PFエチルカルボン酸 PFヘキシルカルボン酸 PFデシルカルボン酸 PFドデシルカルボン酸 PFヘキサデシルカルボン酸	864	664	1028	1092	1092	656
パラトルエンスルホン酸						0.1

【0066】ロジン変性フェノール樹脂は固形な為、使  
い易くするのに溶剤、乾性油で溶解する。上記樹脂を4  
5重量%、乾性油14重量%、溶剤40重量%、ALC★50

★H(川研ファインケミカル株製ゲル化剤)1重量%を反  
応釜に仕込み、190℃で1時間かけ溶解しくみ出す。  
これをワニスとする。

【0067】以下、下記の組合せでワニス化、インキ化  
し評価した。 \* 剤

【0068】

(1) フッ素化乾性油/非フッ素化樹脂/非フッ素化溶\* 【表8】

	比較例ワニス			実施例ワニス				
	W 1	W 2	W 3	FW1	FW2	FW3	FW4	FW5
樹脂R1	45			45				
R2		45			45	45		
R3			45				45	45
3号ソルベント	40	40	40	40	40	40	40	40
大豆油	14							
あまに油		14						
桐油			14					
フッ素化乾性油FO 1				14				
FO 2					14			
FO 3						14		
FO 4							14	
FO 5								14
ALCH	1	1	1	1	1	1	1	1

注) 3号ソルベント: 日本石油御製  
ALCH : 川研ファインケミカル御製

【0069】

※ ※ 【表9】

	比較例			実施例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
リオノールレッドFG4213	18	18		18	18	18	18	
コバルトドライヤー	1	1		1	1	1	1	
ワニスW1	57							
W2		57						
W3			75					
FW1				57				
FW2					57			
FW3						57		
FW4							57	
FW5								75
3号ソルベント	24	24	24	24	24	24	24	24
耐摩擦性	3	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
耐ブロッキング性	3	3	3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
印刷適性: 上限	+1.2	+1.2	+1.2	+1.5	+1.5	+1.5	+1.5	+1.5
: 下限	-1.2	-1.2	-1.2	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5	-1.5
撥水性			3					3.5

【0070】(2) フッ素化乾性油/フッ素化樹脂/非  
フッ素化溶剤

【0071】

【表10】

	実施例ワニス				
	FW6	FW7	FW8	FW9	FW10
樹脂PR1	45				
PR2		45			
PR3			45		
PR4				45	
PR5					45
乾性油FO 6	14				
FO 7		14			
FO 8			14		
FO 9				14	
FO10					14
3号ソルベント	40	40	40	40	40
ALCH	1	1	1	1	1

40

	実施例				
	6	7	8	9	10
リオノールレッドFG4213	18	18	18		
コバルトドライヤー	1	1	1		
ワニスFW6	57				
FW7		57			
FW8			57		
FW9				75	
FW10					75
3号ソルベント	24	24	24	24	24
耐摩擦性	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
耐ブロッキング性	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
印刷適性: 上限	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7
: 下限	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7
撥水性	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

【0073】(3) フッ素化乾性油/非フッ素化樹脂/  
フッ素化溶剤

【0074】

【0072】

\* 【表12】

	実施例										
	FW11	FW12	FW13	FW14	FW15	FW16	FW17	FW18	FW19	FW20	FW21
樹脂R1	45	45	45								
R2				45	45	45	45				
R3								45	45	45	45
フッ素化乾性油											
F01	14	14	14								
F02				14	14	14	14				
F04								14	14	14	14
フッ素化溶剤											
FS1	40										
FS2		40									
FS3			40								
FS4				40							
FS5					40						
FS14						40					
FS15							40				
FS16								40			
FS17									40		
FS18										40	
FS19											40
ALCH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0075】

\* \* 【表13】

	実施例										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
リオノール											
レッドFG4213	18	18	18	18	18	18	18	18			
コバルトドライヤー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ワニスFW11	57										
FW12		57									
FW13			57								
FW14				57							
FW15					57						
FW16						57					
FW17							57				
FW18								57			
FW19									75		
FW20										75	
FW21											75
フッ素化溶剤FS1	24										
FS2		24									
FS3			24								
FS4				24							
FS5					24						
FS14						24					
FS15							24				
FS16								24			
FS17									24		
FS18										24	
FS19											24
耐摩損性	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
耐ブロッキング性	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
印刷適性：上限	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7
下限	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7	-1.7
撥水性	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

【0076】(4) フッ素化乾性油/フッ素化樹脂/フ  
 ッ素化溶剤 ※ 【0077】  
 ※ 【表14】

23

24

	実施例							
	FW22	FW23	FW24	FW25	FW26	FW27	FW28	FW29
フッ素化樹脂FR1	45	45						
FR2			45	45				
FR3					45	45		
FR4							45	
FR5								45
フッ素化乾性油F02	14	14	14	14	14	14	14	14
フッ素化溶剤FS6	40							
FS7		40						
FS8			40					
FS9				40				
FS10					40			
FS11						40		
FS12							40	
FS13								40
ALCH	1	1	1	1	1	1	1	1

【0078】

\* \* 【表15】

	実施例							
	22	23	24	25	26	27	28	29
リオノール								
レッドFG4213	18	18	18	18	18			
コバルトドライヤー	1	1	1	1	1	1	1	1
ワニスFW22	57							
FW23		57						
FW24			57					
FW25				57				
FW26					57			
FW27						75		
FW28							75	
FW29								75
フッ素化溶剤FS6	24							
FS7		24						
FS8			24					
FS9				24				
FS10					24			
FS11						24		
FS12							24	
FS13								24
耐摩擦性	5	5	5	5	5	5	5	5
耐ブロッキング性	5	5	5	5	5	5	5	5
印刷適性：上限	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7	+1.7
：下限	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8	-1.8
撥水性	5	5	5	5	5	5	5	5

【0079】表中の試験法は以下の通りに行った。表中のインキを三菱重工製オフ輪印刷機BT2-800NE Oで印刷し耐摩擦性、耐ブロッキング性、印刷適性を調べた。

(耐摩擦性) 各ニスの印刷物を、サザーランドラブテスターで2ボンドの荷重で20回擦り、印刷物の傷付き度合いを5段階評価で表示した。(良) 5+〜1 (劣) 40

(耐ブロッキング性) 上記印刷物を20枚重ね、3Kg (平方センチあたり) の荷重をかけ、常温で24時間放置後、ブロッキングした度合いを5段階評価で表示した。表示法は耐摩擦性に同じ。

(印刷適性) 当該印刷機は、湿し水供給ダイヤルを−2〜+2の範囲(−2は水がない状態、0は通常の印刷時の水の量、+2は過剰の量)で変えることにより、湿し※

※水の量を変えることのできる印刷機であり、当該試験は水幅ダイヤル値で表示した。水幅とは、水の量を少なくしていった時に印刷物に汚れが(非画線部分にインキが付く)発生し始める時の水供給ダイヤル値、水の量を多くしていった時にインキが乳化して転移不良になった時の水供給ダイヤル値の幅を表し、この範囲が大きい程良好である。

(撥水性) 市販のコーヒーを印刷物に1滴垂らし、10分経過後、布で拭き取った時の印刷物のべと付き度合いを5段階評価で表示した。(優) 5+〜1 (劣)

【0080】

【発明の効果】本発明のフッ素化被覆性組成物は耐摩擦性、耐ブロッキング性、印刷適性、撥水性、耐摩擦性、拭き取り性を向上させることができる。

L26 ANSWER 14 OF 23 HCAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 1998:407646 HCAPLUS  
 DN 129:137349  
 ED Entered STN: 03 Jul 1998  
 TI Coating compositions having excellent abrasion and blocking resistance,  
 printability, **water repellency**, and wipe off  
 properties.  
 IN Sato, Koji  
 PA Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09D161-14  
 ICS C08K005-103  
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10168383	A2	19980623	JP 1996-298476	19961111
	JP 3376837	B2	20030210		
PRAI	JP 1996-265714	A	19961007		

OS MARPAT 129:137349

AB The title compns. contain (A) rosin-modified phenolic resins, (B)  
 fluorinated drying oil, and/or (C) fluorinated drying oil fatty acid  
 esters, and (D) thinners. A fluorinated drying oil (acid value 4.8) was  
 prepared from soya oil 880, glycerin 62, NaOMe 0.5, perfluoropropionic acid  
 328 parts, and used (14 parts) with rosin-modified cresol resol 45, Number 3  
 solvent 40, and ALCH 1 part to give a varnish. A coating composition comprised  
 Lionol Red FG4213 18, Co drier 1, the above varnish 56, and No.3 solvent  
 24 parts.

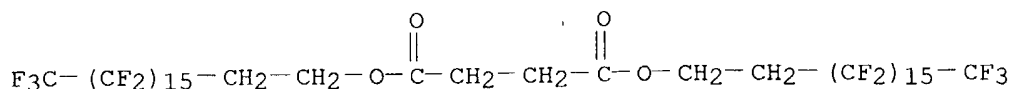
ST **water repellent** printable antiblocking antiabrasion  
 coating; fluorinated drying oil coating

IT Coating materials  
 (abrasion-resistant; coating compns. having excellent abrasion and  
 blocking resistance, printability, **water repellency**)

KATHLEEN FULLER EIC 1700 REMSEN 4B28 571/272-2505

- , and wipe off properties.)
- IT Coating materials  
(blocking-resistant; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Phenolic resins, uses  
RL: POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
(coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Esters, uses  
Glycerides, uses  
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(fluorine-containing; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Fatty acids, uses  
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(linseed-oil, fluoro alc. esters; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Rosin  
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(phenolic resins modified by; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Coating materials  
(printable, wipeable; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Linseed oil  
Soybean oil  
Tung oil  
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(reaction products with glycerin and perfluorocarboxylic acids; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Coconut oil  
Cottonseed oil  
Tallow  
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(reaction products with perfluorocarboxylic acids and glycerin; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Fatty acids, uses  
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(soya, fluoro alc. esters; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)

- IT Fatty acids, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (tung-oil, fluoro alc. esters; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT Coating materials  
 (water-resistant; coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT 115-77-5DP, phenolic resins modified by rosin and 198226-93-6DP, reaction products with rosin and pentaerythritol 198226-97-0DP, reaction products with rosin and pentaerythritol 198227-01-9DP, reaction products with rosin and pentaerythritol 210491-67-1DP, reaction products with rosin and pentaerythritol  
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT 56-81-5DP, 1,2,3-Propanetriol, reaction products with vegetable oils and perfluorocarboxylic acids, uses 375-85-9DP, reaction products with vegetable oils and glycerin 422-64-0DP, reaction products with vegetable oils and glycerin 647-42-7DP, 2-(Perfluorohexyl)ethanol, fatty acid esters 865-86-1DP, 2-(Perfluorodecyl)ethanol, fatty acid esters 2058-94-8DP, reaction products with vegetable oils and glycerin 39239-77-5DP, 2-(Perfluorododecyl)ethanol, fatty acid esters 54949-74-5DP, 2-(Perfluoroethyl)ethanol, fatty acid esters 57475-95-3DP, reaction products with vegetable oils and glycerin 65104-67-8DP, fatty acid esters 72629-94-8DP, reaction products with vegetable oils and glycerin 125768-41-4P 210491-01-3P 210491-02-4P 210491-03-5P 210491-06-8P 210491-08-0P **210491-68-2P** 210491-69-3P 210491-70-6P 210491-71-7P 210491-72-8P 210491-73-9P 210491-74-0P 210491-75-1P  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- IT **210491-68-2P**  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (coating compns. having excellent abrasion and blocking resistance, printability, **water repellency**, and wipe off properties.)
- RN 210491-68-2 HCAPLUS
- CN Butanedioic acid, bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-tritriacontafluorooctadecyl) ester (9CI) (CA INDEX NAME)





### End of Result Set

Generate Collection Print

Feb 10, 2003

(phi : phenylene, n : an integer of 0-15, m : an integer of 0-2) (d) : (D) is a mixture of a

cpd. of Formula (5), (6) or a single of (7) or (8)

Formula (5)-p

Formula (6)-p

Formula (7)-p

Formula (8)-p

(R3: alkyl perfluoroalkyl, R4 : alkyl, aryl, R5 : aliphatic hydrocarbon)

USE - The compsn. is applied to a printed matter.

ADVANTAGE - The compsn. gives a coating layer excellent in wear resistance, anti-blocking, printability, water repellency, wiping property.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: COATING COMPOSITION LAYER WEAR RESISTANCE PRINT COMPRISE ROSIN MODIFIED PHENOLIC RESIN FLUORINATED DRY OIL FLUORINATED DRY FATTY ACID ESTER

DERWENT-CLASS: A14 A21 A82 E16 G02

CPI-CODES: A03-C01; A05-C01B; A12-B01C; A12-B01J; E10-G02G2; E10-G02H1; E10-G02H2; G02-A02A; G02-A02F; G05-F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G010 G019 G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 G113  
G221 G299 H601 H607 H608 H609 H681 H682 H683 H684  
H685 H689 J0 J011 J012 J013 J014 J2 J231 J232  
J271 J272 J273 L660 L699 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231  
M232 M233 M262 M272 M280 M281 M282 M283 M311 M312  
M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332  
M333 M334 M340 M342 M343 M344 M349 M362 M382 M383  
M391 M392 M393 M414 M416 M510 M520 M531 M532 M533  
M540 M620 M782 M903 M904 Q130 Q332 Q338 R023 R043

Markush Compounds

199836-A9001-K 199836-A9001-M

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

G011 G012 G013 G100 H4 H401 H441 H6 H601 H608  
H609 H681 H682 H683 H684 H685 H689 H8 M280 M311  
M312 M313 M314 M315 M316 M321 M322 M331 M332 M333  
M334 M340 M344 M353 M391 M414 M510 M520 M531 M540  
M782 M903 M904 Q130 Q332 Q338 R023 R043

Markush Compounds

199836-A9002-K 199836-A9002-M

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; R24027\*R P0599 D01 D60 F35 ; H0226 Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q7114\*R ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9483\*R ; Q9999 Q8833 Q8775 ; B9999 B5287 B5276 ; B9999 B5685 B5276 ; B9999 B5356 B5276 ; B9999 B3509 B3485 B3372 Polymer Index [1.3] 018 ; D01 D10\*R D11 D10 D50 D69 D18\*R D19 D18 D90 D91 D92 D93 D94 D95 D63 F30\*R F\* 7A ; A999 A793 ; A999 A771 Polymer Index [2.1] 018 ; P0226 P0282\*R D01 D18 F30 ; M9999 M2391 Polymer Index [2.2] 018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q7114\*R ; N9999 N7147 N7034 N7023 ; K9483\*R ; Q9999 Q88 Q8775 ; B9999 B5287 B5276 ; B9999 B5685 B5276 ; B9999 B5356 B5276 ; B9999 B3509 B3485 B3372 Polymer Index [2.3] 018 ; H0226

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-125907